d PCT/PTO 01 SEP 2004 _ JP 03/03615



日 本

JAPAN PATENT **OFFICE**

10/506300

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2003年 1月15日

REC'D 16 MAY 2003

PCT

出 番 Application Number:

特願2003-006796

[JP2003-006796]

[ST.10/C]:

出 人 Applicant(s):

キヤノン株式会社

PRIORITY DOCUMENT

WIPO

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 2日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office



【書類名】

特許願

【整理番号】

251330

【提出日】

平成15年 1月15日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

H05B 33/00

【発明の名称】

オリゴフルオレニレン化合物

【請求項の数】

1

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会

社内

【氏名】

齊藤 章人

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会

社内

【氏名】

山田 直樹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会

社内

【氏名】

妹尾 章弘

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会

社内

【氏名】

鈴木 幸一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会

社内

【氏名】

田邊 浩

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会

社内

【氏名】

平岡 美津穂

【発明者】

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会 【住所又は居所】

社内

【氏名】

根岸 千花

【発明者】

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会 【住所又は居所】

社内

【氏名】

笠原 麻紀

【特許出願人】

【識別番号】

000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】

100096828

【弁理士】·

【氏名又は名称】

渡辺 敬介

【電話番号】

03-3501-2138

【選任した代理人】

【識別番号】

100110870

【弁理士】

【氏名又は名称】 山口 芳広

【電話番号】

03-3501-2138

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】

特願2002-88918

【出願日】

平成14年 3月27日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004938

【納付金額】

21,000円



【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0101029

【プルーフの要否】 要



【書類名】

明細書

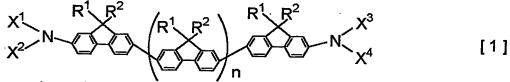
【発明の名称】

オリゴフルオレニレン化合物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式 [1] で示されることを特徴とするオリゴフルオレニレン化合物。

【化1】



 $(X^1 \sim X^4$ は、置換あるいは未置換のアルキル基、アラルキル基、アリール基及び複素環基、置換あるいは未置換のアリーレン基あるいは二価の複素環基からなる連結基を有する置換あるいは未置換のアルケニル基、アルキニル基、アミノ基、アルコキシ基及びスルフィド基、置換あるいは未置換のアリーレン基あるいは二価の複素環基からなる連結基を有する置換のシリル基及びカルボニル基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なっていてもよい。また、 X^1 と X^2 、 X^3 と X^4 は互いに結合し環を形成していてもよい。

 $R^1 \sim R^2$ は、水素原子、置換あるいは未置換のアルキル基、アラルキル基及びアリール基からなる群より選ばれた基であり、 R^1 と R^2 は同じであっても異なっていてもよく、また異なるフルオレニレン環上の R^1 同士、 R^2 同士も同じであっても異なっていてもよい。

nは1~20の整数である。)

【発明の詳細な説明】

[0001]

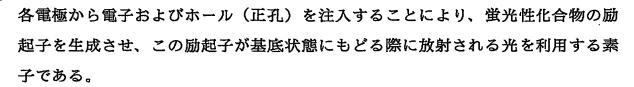
【発明の属する技術分野】

本発明は、有機発光素子に関し、詳しくは有機化合物からなる薄膜に電界を印加することにより光を放出する素子に関する。

[0002]

【従来の技術】

有機発光素子は、陽極と陰極間に蛍光性有機化合物を含む薄膜を挟持させて、



[0003]

1987年コダック社の研究(非特許文献1)では、陽極にITO、陰極にマグネシウム銀の合金をそれぞれ用い、電子輸送材料および発光材料としてアルミニウムキノリノール錯体を用いホール輸送材料にトリフェニルアミン誘導体を用いた機能分離型2層構成の素子で、10V程度の印加電圧において1000cd/m²程度の発光が報告されている。関連の特許としては、特許文献1~3等が挙げられる。

[0004]

また、蛍光性有機化合物の種類を変えることにより、紫外から赤外までの発光 が可能であり、最近では様々な化合物の研究が活発に行われている。例えば、特 許文献4~11等に記載されている。

[0005]

さらに、上記のような低分子材料を用いた有機発光素子の他にも、共役系高分子を用いた有機発光素子が、ケンブリッジ大学のグループ(非特許文献2)により報告されている。この報告ではポリフェニレンビニレン(PPV)を塗工系で成膜することにより、単層で発光を確認している。共役系高分子を用いた有機発光素子の関連特許としては、特許文献12~16等が挙げられる。

[0006]

このように有機発光素子における最近の進歩は著しく、その特徴は低印加電圧 で高輝度、発光波長の多様性、高速応答性、薄型、軽量の発光デバイス化が可能 であることから、広汎な用途への可能性を示唆している。

[0007]

しかしながら、長時間の使用による経時変化や酸素を含む雰囲気気体や湿気などによる劣化等の耐久性の面で未だ多くの問題がある。さらにフルカラーディスプレイ等への応用を考えた場合、現状では更なる高輝度の光出力あるいは高変換効率、高色純度の青、緑、赤色発光が必要である。例えば、特許文献17には高



発光効率材料として、ジアミン化合物が開示されているが、髙色純度(色度座標: x, y=0. 14-0. 15, 0. 09-0. 12)の青色発光は得られていない。

[0008]

【特許文献1】

米国特許第4,539,507号明細書

【特許文献2】

米国特許第4,720,432号明細書

【特許文献3】

米国特許第4, 885, 211号明細書

【特許文献4】

米国特許第5,151,629号明細書

【特許文献5】

米国特許第5, 409, 783号明細書

【特許文献 6】

米国特許第5,382,477号明細書

【特許文献7】

特開平2-247278号公報

【特許文献8】

· 特開平3-255190号公報

【特許文献9】

特開平5-202356号公報

【特許文献10】

特開平9-202878号公報

【特許文献11】

特開平9-227576号公報

【特許文献12】

米国特許第5,247,190号明細書

【特許文献13】

米国特許第5,514,878号明細書

【特許文献14】

米国特許第5,672,678号明細書

【特許文献15】

特開平4-145192号公報

【特許文献16】

特開平5-247460号公報

【特許文献17】

特開2001-52868号公報

【非特許文献1】

Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)

【非特許文献2】

Nature, 347, 539 (1990)

[0009]

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような従来技術の問題点を解決するためになされたものであり、極めて純度のよい発光色相を呈し、高効率で高輝度、高寿命の光出力を有する有機発光素子を得られるオリゴフルオレニレン化合物を提供することにある。さらには製造が容易でかつ比較的安価に作成可能な有機発光素子をを得られるオリゴフルオレニレン化合物を提供する事にある。

[0010]

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上述の課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち本発明のオリゴフルオレニレン化合物は、下記一般式[1]で示されることを特徴とする。

[0011]

【化2】

$$X^{1}$$
 N R^{1} R^{2} R^{1} R^{2} N N X^{4} [1]

[0012]

 $(X^1 \sim X^4$ は、置換あるいは未置換のアルキル基、アラルキル基、アリール基及び複素環基、置換あるいは未置換のアリーレン基あるいは二価の複素環基からなる連結基を有する置換あるいは未置換のアルケニル基、アルキニル基、アミノ基、アルコキシ基及びスルフィド基、置換あるいは未置換のアリーレン基あるいは二価の複素環基からなる連結基を有する置換のシリル基及びカルボニル基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なっていてもよい。また、 X^1 と X^2 、 X^3 と X^4 は互いに結合し環を形成していてもよい。

[0013]

 $R^1 \sim R^2$ は、水素原子、置換あるいは未置換のアルキル基、アラルキル基及びアリール基からなる群より選ばれた基であり、 R^1 と R^2 は同じであっても異なっていてもよく、また異なるフルオレニレン環上の R^1 同士、 R^2 同士も同じであっても異なっていてもよい。

[0014]

nは1~20の整数である。)

[0015]

【発明の実施の形態】

以下、本発明に関して詳細に説明する。

[0016]

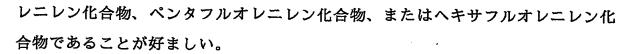
まず、本発明のオリゴフルオレニレン化合物について説明する。

[0017]

本発明のオリゴフルオレニレン化合物は、上記一般式 [1] で示される。

[0018]

ここで、本発明のオリゴフルオレニレン化合物は、上記一般式 [1] における $n \times 1 \sim 4$ の整数であること、即ち、トリフルオレニレン化合物、テトラフルオ



[0019]

また、各窒素上の置換基のいずれか一方が、下記一般式 [2] で示される少なくともパラあるいはオルト位に置換基を有するフェニル基であることが好ましい

[0020]

【化3】

$$\begin{array}{c}
R^5 \\
R^6 \\
R^7
\end{array}$$
[2]

[0021]

(R⁵~R⁹は、水素、ハロゲン基、シアノ基、ニトロ基、置換あるいは未置換の アルキル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、アルケニル基、アルキニル 基、アミノ基、アルコキシ基及びスルフィド基、置換のシリル基及びカルボニル 基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なっていてもよい。)

[0022]

また、各窒素上の置換基のいずれか一方が、芳香族多環縮環基あるいは複素環基であることが好ましい。

[0023]

更には、各窒素上の置換基のいずれか一方が、上記一般式 [2] で示される少なくともパラあるいはオルト位に置換基を有するフェニル基であり、他の一方が 芳香族多環縮環基あるいは複素環基であることが好ましい。

[0024]

上記一般式[1][2]における置換基の具体例を以下に示す。

[0025]

置換あるいは未置換のアルキル基としては、鎖状、環状のいずれでも良く、メチル基、エチル基、nープロピル基、nーブチル基、nーヘキシル基、nーデシル基、isoーブチル基、tertーブチル基、tert



-オクチル基、トリフルオロメチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

[0026]

置換あるいは未置換のアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基等が 挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

[0027]

置換あるいは未置換のアリール基としては、フェニル基、4ーメチルフェニル基、4ーメトキシフェニル基、4ーエチルフェニル基、4ーフルオロフェニル基、3,5ージメチルフェニル基、ジトリルアミノフェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナンスレリル基、ピレニル基、テトラセニル基、ペンタセニル基、フルオレニル基、トリフェニレニル基、ペリレニル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

[0028]

置換あるいは未置換の複素環基としては、ピロリル基、ピリジル基、ビピリジル基、メチルピリジル基、ターピロリル基、チエニル基、ターチエニル基、プロピルチエニル基、フリル基、キノリル基、カルバゾリル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

[0029]

置換あるいは未置換のアリーレン基としては、フェニレン基、ビフェニレン基、2,3,5,6ーテトラフルオロフェニレン基、2,5ージメチルフェニレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基、フェナンスレニレン基、テトラセニレン基、ペンタセニレン基、ペリレニレン基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

[0030]

置換あるいは未置換の二価の複素環基としては、フラニレン基、ピロリレン基、ピリジニレン基、ターピリジニレン基、チオフェニレン基、ターチオフェニレン基、オキサゾリレン基、チアゾリレン基、カルバゾリレン等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。



[0031]

置換あるいは無置換のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基(2 ープロペニル基)、1 ープロペニル基、isoープロペニル基、2 ーブテニル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

[0032]

置換あるいは無置換のアルキニル基としては、アセチレニル基、フェニルアセチレニル基、1-プロピニル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

[0033]

置換または未置換のアミノ基としては、アミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、ベンジルアミノ基、メチルベンジルアミノ基、ジベンジルアミノ基、アニリノ基、ジフェニルアミノ基、フェニルトリルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジアニソリルアミノ基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

[0034]

置換あるいは未置換のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、2-エチルーオクチルオキシ基、フェノキシ基、4-ブチルフェノキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

[0035]

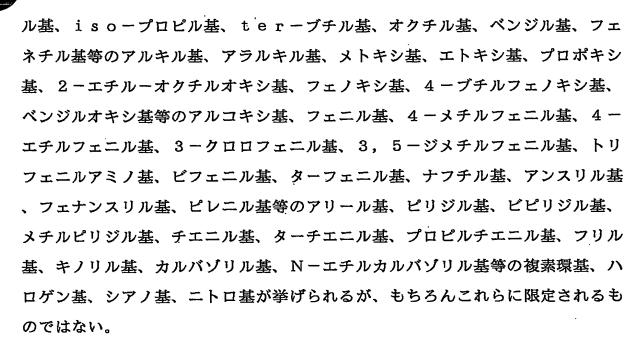
置換あるいは未置換のスルフィド基としては、メチルスルフィド基、エチルスルフィド基、フェニルスルフィド基、4ーメチルフェニルスルフィド基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

[0036]

置換のカルボニル基としては、アセチル基、プロピオニル基、イソブチリル基 、メタクリロイル基、ベンゾイル基、ナフトイル基、アントライル基、トルオイ ル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

[0037]

上記置換基が有しても良い置換基としては、メチル基、エチル基、n-プロピ



[0038]

次に一般式[1]で示されるフルオレニレン化合物についてその代表例を挙げる。 ただし、これらの化合物に限定されるものではない。

[0039]







【化6】

[0042]



1 3



【化8】



【化9】



[0045]

【化10】



[0047]



【化12】

[0048]

本発明の一般式 [1] で示される化合物は、有機発光素子の有機化合物を含む層、特に、発光層、電子輸送層あるいはホール輸送層として有用であり、また真空蒸着法や溶液塗布法などによって形成した層は結晶化などが起こりにくく経時安定性に優れている。

[0049]

一般式 [1] で示される化合物は、剛直な構造を有するフルオレニレンを分子主鎖に導入することにより、より半値幅の狭い発光スペクトル、すなわちより色純度に優れた発光が得られる。さらにストークスシフトが抑えられることで、フルオレニレン鎖の長さを調節することにより、発光波長の移動を抑えながら吸収を長波長側にシフトさせることも可能で、ドーパント材料として用いる場合、相対的に長波長側に発光スペクトルを有するホスト材料の使用も可能となる。また、アミノ基上の置換基 X 1~ X 4 を調節することにより、発光色の調節も可能となる。



[0050]

AM1/CNDOS計算により振動子強度の予測をした結果、フルオレニレン鎖の長さを2から本発明における3以上とすることにより、振動子強度の増加が示唆された(一N(To1)2基および9,9'ージメチルフルオレニレン鎖からなるフルオレニレン化合物について計算:n=2,oscillator strength:2.126527/n=3,oscillator strength:2.974588/n=5,oscillator strngth:4.118244)。計算は、分子の基底状態をGaussian98ソフトを用い半経験的なAM1手法により計算し、分子構造を保持した状態で励起状態エネルギーレベルを、CNDOS法により配置間相互作用を計算することにより算出することにより実行した。振動子強度が増加し、吸収強度(Abs)が増加することにより長波長側に発光スペクトルを有するホスト材料とのエネルギー移動もよりスムーズなものとなる。

[0051]

一般式[1]で示される化合物は、発光層においてドーパント材料、ホスト材料双方の目的で使用でき、高色純度、高発光効率、高寿命素子を得ることができ、特にドーパント材料として使用し、それとエネルギー移動を起こしやすい適切なホスト材料とのコンビネーションにより、高色純度な発光を保持しかつより効率の高い素子を得ることができる。

[0052]

一般式[1]で示される化合物を発光層においてドーパント材料として用いる場合、ホスト材料に対するドーパント濃度は、好ましくは 0.01%~50%、より好ましくは 1~10%である。また、好ましいホスト材料としては、例えば下記に示される化合物が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

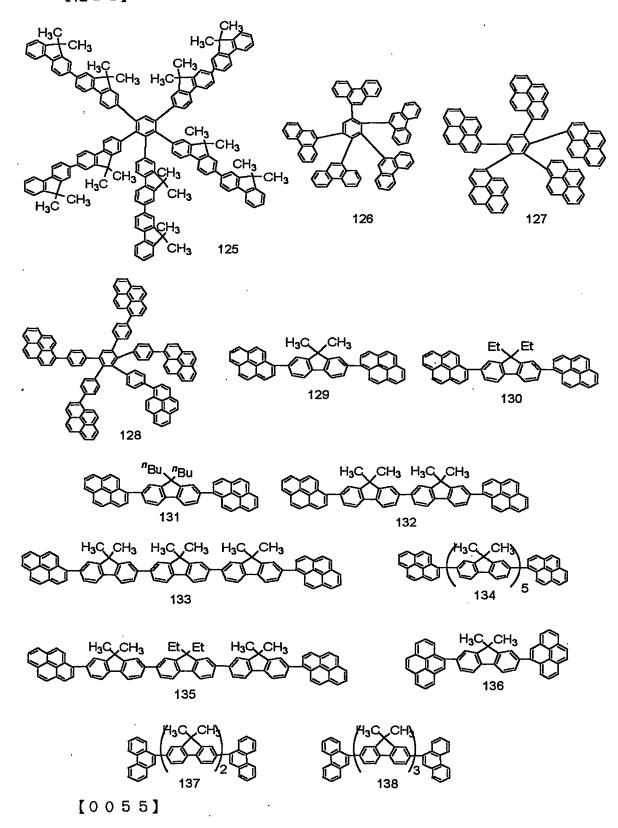
[0053]



[0054]



【化14】





【化15】

[0056]

次に、本発明の有機発光素子について詳細に説明する。

[0057]

本発明の有機発光素子は、陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に狭持された一または複数の有機化合物を含む層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層の少なくとも一層、好ましくは発光層が、一般式[1]で示されるフルオレニレン化合物の少なくとも一種を含有する。

[0058]

図1~図6に本発明の有機発光素子の好ましい例を示す。

[0059]

図1は、本発明の有機発光素子の一例を示す断面図である。図1は、基板1上に、陽極2、発光層3及び陰極4を順次設けた構成のものである。ここで使用する発光素子は、それ自体でホール輸送能、エレクトロン輸送能及び発光性の性能を単一で有している場合や、それぞれの特性を有する化合物を混ぜて使う場合に有用である。

[0060]

図2は、本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図2は、 基板1上に、陽極2、ホール輸送層5、電子輸送層6及び陰極4を順次設けた構成のものである。この場合は、発光物質はホール輸送性かあるいは電子輸送性の いずれか、あるいは両方の機能を有している材料をそれぞれの層に用い、発光性 の無い単なるホール輸送物質あるいは電子輸送物質と組み合わせて用いる場合に 有用である。また、この場合、発光層3は、ホール輸送層5あるいは電子輸送層6のいずれかから成る。

[0061]

図3は、本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図3は、

基板1上に、陽極2、ホール輸送層5、発光層3,電子輸送層6及び陰極4を順次設けた構成のものである。これは、キャリヤ輸送と発光の機能を分離したものであり、ホール輸送性、電子輸送性、発光性の各特性を有した化合物と適時組み合わせて用いられ、極めて材料選択の自由度が増すとともに、発光波長を異にする種々の化合物が使用できるため、発光色相の多様化が可能になる。さらに、中央の発光層3に各キャリヤあるいは励起子を有効に閉じこめて、発光効率の向上を図ることも可能になる。

[0062]

図4は、本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図4は、 図3に対して、ホール注入層7を陽極2側に挿入した構成であり、陽極2とホール輸送層5の密着性改善あるいはホールの注入性改善に効果があり、低電圧化に 効果的である。

[0063]

図5および図6は、本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図5および図6は、図3および図4に対してホールあるいは励起子(エキシトン)を陰極4側に抜けることを阻害する層(ホールブロッキング層8)を、発光層3、電子輸送層6間に挿入した構成である。イオン化ポテンシャルの非常に高い化合物をホールブロッキング層8として用いる事により、発光効率の向上に効果的な構成である。

[0064]

ただし、図1~図6はあくまで、ごく基本的な素子構成であり、本発明の化合物を用いた有機発光素子の構成はこれらに限定されるものではない。例えば、電極と有機層界面に絶縁性層を設ける、接着層あるいは干渉層を設ける、ホール輸送層がイオン化ポテンシャルの異なる2層から構成される、など多様な層構成をとることができる。

[0065]

本発明に用いられる一般式 [1] で示される化合物は、図1~図6のいずれの 形態でも使用することができる。

[0066]

本発明は、特に発光層の構成成分として、一般式 [1] で示される化合物を用い、更には必要に応じて例えば前述の例示化合物 1 1 4 ~ 1 4 0 等のホスト材料を用いるものであるが、これまで知られているホール輸送性化合物、発光性化合物あるいは電子輸送性化合物などを必要に応じて一緒に使用することもできる。

[0067]

以下にこれらの化合物例を挙げる。

[0068]



【化16】

ホール輸送性化合物

[0069]

TPAC

PDA



【化17】

電子輸送性発光材料

M: Al, Ga

 $\mathbf{M}: \mathbf{AI}$, \mathbf{Ga}

M:Zn , Mg , Be

M: Zn, Mg, Be

M: Zn, Mg, Be

M:Zn,Mg,Be

M:Zn , Mg , Be

M: Al, Ga

[0070]

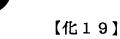


【化18】

発光材料

$$C_2H_5 \xrightarrow{NC} C_2H_5$$

[0071]



発光層マトリックス材料および電子輸送材料



【化20]

ポリマー系ホール輸送性材料



【化21】

ポリマー系発光材料および電荷輸送性材料

$$C_{6}H_{13}O$$
 $C_{6}H_{13}O$
 $C_{6}H_{13}O$
 $C_{6}H_{13}O$
 $C_{6}H_{13}O$
 $C_{6}H_{13}O$
 $C_{6}H_{13}O$
 $C_{12}H_{25}$
 $C_{12}H_{25}$
 $C_{12}H_{25}$
 $C_{6}H_{13}O$
 $C_{6}H_{13}O$
 $C_{12}H_{25}$
 $C_{12}H_{25}$

本発明の有機発光素子において、一般式[1]で示される化合物を含有する層および他の有機化合物を含有する層は、一般には真空蒸着法あるいは、適当な溶媒に溶解させて塗布法により薄膜を形成する。特に塗布法で成膜する場合は、適当な結着樹脂と組み合わせて膜を形成することもできる。

[0075]

上記結着樹脂としては、広範囲な結着性樹脂より選択でき、たとえばポリビニルカルバゾール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ブチラール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ジアリルフタレート樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリスルホン樹脂、尿素樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは単独または共重合体ポリマーとし



て1種または2種以上混合してもよい。

[0076]

陽極材料としては、仕事関数がなるべく大きなものがよく、例えば、金、白金、ニッケル、パラジウム、コバルト、セレン、バナジウム等の金属単体あるいはこれらの合金、酸化錫、酸化亜鉛、酸化錫インジウム(ITO),酸化亜鉛インジウム等の金属酸化物が使用できる。また、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフェニレンスルフィド等の導電性ポリマーも使用できる。これらの電極物質は単独で用いてもよく、複数併用することもできる。

[0077]

一方、陰極材料としては、仕事関数の小さなものがよく、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、インジウム、銀、鉛、錫、クロム等の金属単体あるいは複数の合金として用いることができる。酸化錫インジウム(ITO)等の金属酸化物の利用も可能である。また、陰極は一層構成でもよく、多層構成をとることもできる。

[0078]

本発明で用いる基板としては、特に限定するものではないが、金属製基板、セラミックス製基板等の不透明性基板、ガラス、石英、プラスチックシート等の透明性基板が用いられる。また、基板にカラーフィルター膜、蛍光色変換フィルター膜、誘電体反射膜などを用いて発色光をコントロールする事も可能である。

[0079]

なお、作成した素子に対して、酸素や水分等との接触を防止する目的で保護層あるいは封止層を設けることもできる。保護層としては、ダイヤモンド薄膜、金属酸化物、金属窒化物等の無機材料膜、フッ素樹脂、ポリパラキシレン、ポリエチレン、シリコーン樹脂、ポリスチレン樹脂等の高分子膜、さらには、光硬化性樹脂等が挙げられる。また、ガラス、気体不透過性フィルム、金属などをカバーし、適当な封止樹脂により素子自体をパッケージングすることもできる。

[0080]

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明していくが、本発明はこれら



に限定されるものではない。

[0081]

<実施例1>「例示化合物No.40aの製造方法]

[0082]

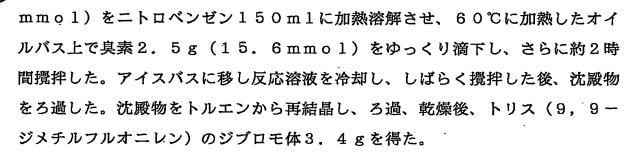
【化22】

[0083]

窒素気流下、2,7-ジヨード-9,9-ジメチルフルオレン5g(11.2 mmo1)、9,9-ジメチルフルオレン-2-ボロニックアシド9g(24.7 mmo1)を、脱気したトルエン200m1、エタノール100m1の混合溶媒中に溶解、攪拌し、そこに無水炭酸ナトリウム51gを水250m1に溶解させ調整した炭酸ナトリウム水溶液245m1を滴下した。30分攪拌した後、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム142g(1.23mmo1)を加えた。80℃に加熱したオイルバス上で約3時間、加熱攪拌した。反応溶液を室温に戻した後、水100m1、酢酸エチル100m1を加え、水層と有機層を分離し、さらに水層をトルエン及び酢酸エチルで抽出し、前の有機層とあわせ硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン:ヘキサン=1:2)で精製して、トリス(9,9-ジメチルフルオニレン)4.9gを得た。

[0084]

窒素雰囲気下、トリス (9, 9-ジメチルフルオニレン) 4.5 g (7.79



[0085]

窒素雰囲気下、パラジウムビス(ベンジリデンアセトン)156mg(0.272mmo1)、トリーtertーブチルホスフィン330mg(1.63mmo1)をキシレン20m1に溶解させ、15分室温で攪拌した。そこに、キシレン50m1に溶解させたトリス(9,9ージメチルフルオニレン)のジブロモ体1g(1.36mmo1)を滴下し、50℃に加熱したオイルバス上で30分攪拌した。さらに、Nー(4ーメチルフェニル)ーNー(9ーフェナンスリル)アミン1.15g(4.08mmo1)を20m1のキシレンに溶解させ滴下し、続いてtertーブトキサイドナトリウム588mg(6.12mmo1)を加えた。130℃に加熱したオイルバス上で約5時間、加熱攪拌した。反応溶液を室温に戻した後、水50m1を加え、水層と有機層を分離し、さらに水層をトルエン及び酢酸エチルで抽出し、前の有機層とあわせ硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン:ヘキサン=1:2)で精製して、例示化合物No.40aを1.2g得た。

[0086]

< 実施例2> [例示化合物No. 71bの製造方法]

[0087]



【化23】

[0088]

窒素気流下、ビス(2ーヨードー9,9ージメチルフルオレン)5g(7.8 4 mm o 1)、9,9ージメチルフルオレンー2ーボロニックアシド6.2 6g(17.2 mm o 1)を、脱気したトルエン200 m 1、エタノール100 m 1 の混合溶媒中に溶解、攪拌し、そこに無水炭酸ナトリウム36gを水180 m 1 に溶解させ調整した炭酸ナトリウム水溶液170 m 1を滴下した。30分攪拌した後、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム142g(0.86 m m o 1)を加えた。80℃に加熱したオイルバス上で約3時間、加熱攪拌した。反応溶液を室温に戻した後、水100 m 1、酢酸エチル100 m 1を加え、水層と有機層を分離し、さらに水層をトルエン及び酢酸エチルで抽出し、前の有機層とあわせ硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン:ヘキサン=1:2)で精製して、テトラキス(9、9ージメチルフルオニレン)3.92gを得た。

[0089]

窒素雰囲気下、テトラキス(9, 9-3メチルフルオニレン)3g(3. 90 mmol)をニトロベンゼン150mlに加熱溶解させ、60 に加熱したオイルバス上で臭素 1. 4 g(7. 80 mmol)をゆっくり滴下し、さらに約 2 時間攪拌した。アイスバスに移し反応溶液を冷却し、しばらく攪拌した後、沈殿物



をろ過した。沈殿物をキシレンから再結晶し、ろ過、乾燥後、テトラキス (9,9-ジメチルフルオニレン) のジブロモ体 2 g を得た。

[0090]

窒素雰囲気下、パラジウムビス(ベンジリデンアセトン)124mg(0.216mmol)、トリーtertーブチルホスフィン130mg(0.648mmol)をキシレン20mlに溶解させ、15分室温で攪拌した。そこに、キシレン50mlに溶解させたテトラキス(9,9ージメチルフルオニレン)のジブロモ体1g(1.08mmol)を滴下し、50℃に加熱したオイルバス上で30分攪拌した。さらに、Nー(1ーアントラセニル)ーNー(フェニル)アミン694mg(2.59mmol)を20mlのキシレンに溶解させ滴下し、続いてtertーブトキサイドナトリウム374mg(3.89mmol)を加えた。130℃に加熱したオイルバス上で約7時間、加熱攪拌した。反応溶液を室温に戻した後、水50mlを加え、水層と有機層を分離し、さらに水層をトルエン及び酢酸エチルで抽出し、前の有機層とあわせ硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン:ヘキサン=1:2)で精製して、例示化合物No.71bを900mg得た。

[0091]

<実施例3>

図3に示す構造の有機発光素子を以下に示す方法で作成した。

[0092]

基板1としてのガラス基板上に、陽極2としての酸化錫インジウム(ITO)をスパッタ法にて120nmの膜厚で成膜したものを透明導電性支持基板として用いた。これをアセトン、イソプロピルアルコール(IPA)で順次超音波洗浄し、次いでIPAで煮沸洗浄後乾燥した。さらに、UV/オゾン洗浄したものを透明導電性支持基板として使用した。

[0093]

正孔輸送材料として下記構造式で示される化合物を用いて、濃度が0.5wt%となるようにクロロホルム溶液を調整した。

[0094]



【化24】

[0095]

この溶液を上記の陽極2上に滴下し、最初に500RPMの回転で10秒、次に1000RPMの回転で1分間スピンコートを行い膜形成した。この後10分間、80℃の真空オーブンで乾燥し、薄膜中の溶剤を完全に除去した。形成されたホール輸送層の厚みは50nmであった。

[0096]

次に、ホール輸送層 5 の上に発光層 3 として前記例示化合物 N o. 2 a を蒸着して 2 0 n m の発光層 3 を設けた。蒸着時の真空度は 1 . 0×10^{-4} P a 、成膜速度は 0 . $2 \sim 0$. 3 n m / s e c の条件で成膜した。

[0097]

更に、電子輸送層 6 としてアルミニウムキノリノール(A 1 q 3)を真空蒸着 法にて 4 0 n m の 膜厚に形成した。蒸着時の真空度は 1. 0×1 0 $^{-4}$ P a、成膜 速度は 0. $2 \sim 0$. 3 n m / s e c o 条件であった。

[0098]

次に、アルミニウムーリチウム合金(リチウム濃度1原子%)からなる蒸着材料を用いて、先ほどの有機層の上に、真空蒸着法により厚さ10nmの金属層膜を形成し、更に真空蒸着法により厚さ150nmのアルミニウム膜を設け、アルミニウムーリチウム合金膜を電子注入電極(陰極4)とする有機発光素子を作成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は $1.0\sim1.2nm/$ secの条件で成膜した。

[0099]

得られた有機EL素子は、水分の吸着によって素子劣化が起こらないように、 乾燥空気雰囲気中で保護用ガラス板をかぶせ、アクリル樹脂系接着材で封止した



[0100]

この様にして得られた素子に、ITO電極(陽極2)を正極、A1-Li電極 (陰極4)を負極にして、6 Vの印加電圧で、発光輝度1600 cd $/m^2$ 、最高輝度9100 cd $/m^2$ 、発光効率1.251 m/ Wの発光が観測された。

[0101]

<実施例4~9>

例示化合物No. 2 a に代えて、表1に示す化合物を用いた他は実施例3と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。その結果を表1に示す。

[0102]

【表1】

実施例	例示化合物 No.	印加電圧 (V)	輝度 (cd/m²)	最高輝度 (cd/m²)	効率 (1m/₩)
4	13c	6	1830	10500	1. 35
5	4 0a	6	1640	9870	1. 28
6	50a	6	1960	11200	1. 40
7	71b	5	1260	13150	1. 46
8	80a	5	1430	14250	1. 49
9	108a	6	2090	11310	1. 41

[0103]

<実施例10>

図3に示す構造の有機発光素子を以下に示す方法で作成した。

[0104]

実施例3と同様に、透明導電性支持基板上にホール輸送層5を形成した。

[0105]

次に、ホール輸送層 5 の上に発光層 3 として前記例示化合物 N o. 6 b を蒸着して 2 O n m の発光層 3 を設けた。蒸着時の真空度は 1 . 0×1 O $^{-4}$ P a 、成膜速度は 0 . $2 \sim 0$. 3 n m / s e c の条件で成膜した。

[0106]

更に、バソフェナントロリン (BPhen) を真空蒸着法により40nmの膜厚で成膜し電子輸送層6を形成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成

膜速度は0.2~0.3nm/secの条件で成膜した。

[0107]

次に、実施例1と同様にして陰極4を形成した後に封止した。

[0108]

[0109]

<実施例11~14>

例示化合物No.6bに代えて、表2に示す化合物を用いた他は実施例10と 同様に素子を作成し、同様な評価を行った。その結果を表2に示す。

[0110]

【表2】

実施例	例示化合物 No.	印加電圧 (V)	輝度 (cd/m²)	最高輝度 (cd/m²)	効率 (1m/₩)
11	23	6	2140	11230	1. 38
12	47a	6	1970	10140	1. 30
13	61a	6	2230	12500	1. 43
14	74a	5	2180	14200	1. 58

[0111]

<実施例15>

発光層3として前記例示化合物No.23および前記例示化合物No.120 (重量比4:100)を共蒸着し20nmの発光層3を設けた以外は、実施例3 と同様にして素子を作成した。

[0112]

この様にして得られた素子に、ITO電極2を正極、A1-Li電極4を負極にして、4 Vの印加電圧で、発光輝度1 100 c d / m^2 、最高輝度 2 7 7 0 0 c d / m^2 、発光効率 2 . 2 5 1 m / Wの発光が観測された。

[0113]



<実施例16~18>

例示化合物No. 23に代えて、表3に示す化合物を用いた他は実施例15と 同様に素子を作成し、同様な評価を行った。その結果を表3に示す。

[0114]

【表3】

実施例	例示化合物 No.	印加電圧 (V)	輝度 (cd/m²)	最高輝度 (cd/m²)	効率 (1m/₩)
16	40a	4	1240	27200	2. 36
17	71b	4	2150	30300	3. 20
18	92a	4	2670	32400	3. 45

[0115]

<実施例19~21>

例示化合物No. 120に代えて、表4に示す化合物を用いた他は実施例15 と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。その結果を表4に示す。

[0116]

【表4】

実施例	例示化合物 No.	印加電圧 (V)	輝度 (cd/m²)	最高輝度 (cd/m²)	効率 (1m/W)
· 19	129	4	3720	34300	3. 65
20	130	4	3800	33100	3. 62
21	132	4	3350	31600	3. 24

[0117]

<実施例22>

発光層3として前記例示化合物No.23および前記例示化合物No.120 (重量比4:100)を共蒸着し20nmの発光層3を設けた以外は、実施例10と同様にして素子を作成した。

[0118]

この様にして得られた素子に、ITO電極2を正極、A1-Li電極4を負極にして、4Vの印加電圧で、発光輝度1890cd/m2、最高輝度29200



cd/m2、発光効率2.501m/Wの発光が観測された。

[0119]

<実施例23~25>

例示化合物No. 23に代えて、表5に示す化合物を用いた他は実施例15と 同様に素子を作成し、同様な評価を行った。その結果を表5に示す。

[0120]

【表 5】

実施例	例示化合物 No.	印加電圧 (V)	輝度 (cd/m²)	最高輝度 (cd/m²)	効率 (1m/₩)
23	43a	4	1950	28900	2. 66
24	49a	4	2350	34200	3. 53
25	61a	4	3100	32300	3. 45

[0121]

<実施例26~28>

例示化合物No. 120に代えて、表6に示す化合物を用いた他は実施例15 と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。その結果を表6に示す。

[0122]

【表 6】

実施例	例示化合物 No.	印加電圧 (V)	輝度 (cd/m²)	最高輝度 (cd/m²)	効率 (1m/∀)
26	129	3	500	38300	5. 64
27	130	3	530	39100	5. 68
28	132	3	470	34700	4. 20

[0123]

<実施例29>

実施例26で作成した素子に、窒素雰囲気下で電流密度を $7.0 \, \text{mA/cm}^2$ に保5100時間電圧を印加したところ、初期輝度 $400 \, \text{cd/m}^2$ から100 時間後、 $380 \, \text{cd/m}^2$ と輝度劣化は小さかった。

[0124]



<実施例30~34>

実施例4, 5, 11, 19, 22で作成した素子の発光スペクトルをMCPD - 7000で観測し、CIE色度座標を測定した。その結果を表7に示す。

[0125]

【表7】

実施例	素子の実施例	CIE 色度座標 (x, y)
30	4	0. 15, 0. 13
31	5	0. 15, 0. 12
32	11	0. 15, 0. 12
33	19	0. 15, 0. 11
34	22	0. 15, 0. 11

[0126]

<比較例1>

発光層3として下記比較化合物を用いた以外は、実施例10と同様にして素子 を作成した。

[0127]

【化25】

[0128]

[0129]

また、この素子の発光スペクトルをMCPD-7000で観測し、CIE色度 座標を測定したところ、(x, y) = (0.16, 0.29)であった。

[0130]

<比較例2>



発光層3として上記比較化合物と前記例示化合物129 (重量比4:100) を共蒸着し20nmの発光層3を設けた以外は、実施例10と同様にして素子を 作成した。

[0131]

この様にして得られた素子に、ITO電極2を正極、A1-Li電極4を負極にして、6 Vの印加電圧で、発光輝度1 0 6 0 c d / m 2 、最高輝度9 2 7 0 c d / m 2 、発光効率0. 8 2 1 m/ W の発光が観測された。

[0132]

また、この素子の発光スペクトルをMCPD-7000で観測し、CIE色度 座標を測定したところ、(x, y) = (0.16, 0.27) であった。

[0133]

【発明の効果】

以上説明のように、一般式 [1] で示される化合物を用いた有機発光素子は、極めて純度のよい発光色相を呈し、高効率で高輝度、高寿命の光出力を有する。特に一般式 [1] で示される化合物を含有する有機層は、発光層として優れている。

[0134]

さらに、素子の作成も真空蒸着あるいはキャステイング法等を用いて作成可能 であり、比較的安価で大面積の素子を容易に作成できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明における有機発光素子の一例を示す断面図である。

【図2】

本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【図3】

本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【図4】

本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【図5】



本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【符号の説明】

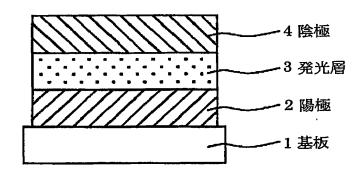
- 1 基板
- 2 陽極
- 3 発光層
- 4 陰極
- 5 ホール輸送層
- 6 電子輸送層
- 7 ホール注入層
- 8 ホール/エキシトンブロッキング層



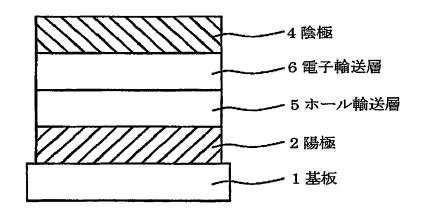
【書類名】

図面

【図1】

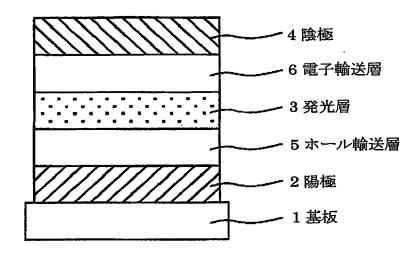


【図2】

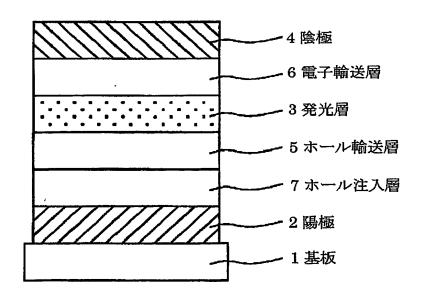




【図3】

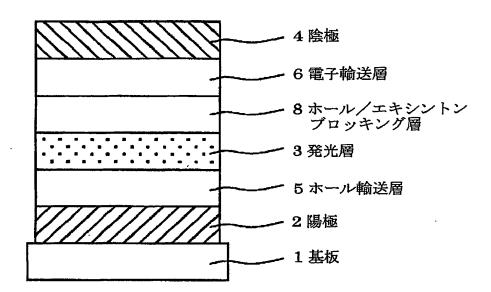


【図4】





【図5】





【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 極めて純度のよい発光色相を呈し、高効率で高輝度、高寿命の光出力 を有する有機発光素子を得られるオリゴフルオレニレン化合物を提供する。

【解決手段】 下記一般式[1]で示されるオリゴフルオレニレン化合物。

【化1】

$$X^1$$
 N R^1 R^2 R^1 R^2 N X^3 [1] 【選択図】 なし



認定・付加情報

特許出願の番号

特願2003-006796

受付番号

50300051507

書類名

特許願

担当官

第四担当上席

0093

作成日

平成15年 1月20日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000001007

【住所又は居所】

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

【氏名又は名称】

キヤノン株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100096828

【住所又は居所】

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号 三信ビル

229号室

【氏名又は名称】

渡辺 敬介

【選任した代理人】

【識別番号】

100110870

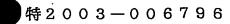
【住所又は居所】

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号 三信ビル

229号室

【氏名又は名称】

山口 芳広





出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名 キヤノン株式会社

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Def	fects in the images include but are not limited to the items checked:
[☐ BLACK BORDERS
(☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
[☐ FADED TEXT OR DRAWING
[☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
1	☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
1	☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
	GRAY SCALE DOCUMENTS
	☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
	☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.